

小特集

負イオンを見直そう

## 5. 最近のトピックス

### 5.2 フッ素, 塩素負イオン生成と Si, SiO<sub>2</sub> とのエッチング反応

堀池 靖浩, 柴山 利一

高柳 智士, 一木 隆範

(東洋大学工学部)

進藤 春雄

(東海大学工学部)

(1996年9月26日受理)

#### Recent Topics

#### Generation of Fluorine and Chlorine Negative Ions and Etching Reaction with Si and SiO<sub>2</sub>

HORIIKE Yasuhiro, SHIBAYAMA Toshikazu, TAKAYANAGI Tomoji,

ICHIKI Takanori and SHINDO Haruo\*

*Department of Electrical Engineering, Toyo University, Kawagoe 350, Japan*

*\*Department of Applied Physics, Tokai University, Hiratsuka 259-12, Japan*

(Received 26 September 1996)

#### Abstract

In order to neutralize positive charge built in high aspect ratio gaps and holes, a new etching method was studied employing alternate irradiation of positive ions and negative ions which were extracted from downstream plasma of SF<sub>6</sub> or Cl<sub>2</sub>. As compared with easy generation of fluorine negative ions, chlorine negative ions were difficult to be produced even at high pressure and remote distance from a Cl<sub>2</sub> plasma region. Thus, plasma space potential (*V<sub>s</sub>*) became negative in the case of SF<sub>6</sub> plasma, while *V<sub>s</sub>* remained still positive in the case of Cl<sub>2</sub>. However, values of *V<sub>s</sub>* were limited to be less than 50 volt near a electrode biased to + 50 volt for increasing electrode area. Si etching characteristics carried out under positive and negative DC biasing demonstrated that Si etch rates by positive biasing were faster than those by negative biasing. In advance, SiO<sub>2</sub> and Ba (Sr) TiO<sub>3</sub> were etched rapidly by using the condition including negative ions in contrast with slower etching with positive ions alone. This is likely due to a reduction reaction effect of negative ions. But more efforts should be made for making the effect clear.

#### Keywords:

integrated circuits, etching, negative ion, neutralization, space potential, reactivity

5.2.1 研究の背景

ULSI (超大規模集積回路) プラズマエッチングは、デバイスの大容量化・高密度化のため、微細/高アスペクト比化が必然的に進む。Si ウエハは負の DC バイアス状態の電極上に載置されるため、電子は減速されて高アスペクト比パターンの上部に付着するが、正イオンは加速されて深い溝や孔の底部に入射して正にチャージアップさせる。その結果、荷電分離現象が起こり、n<sup>+</sup>多結晶 Si エッチングにおける酸化膜との界面に食い込む「ノッチ」[1]や密集した高アスペクト比パターンがあると電子は遮られイオンのみがパターン内に入る電子シーディング効果[2]によるゲート酸化膜破壊が生じる。さらに、マイクロローディングや酸化膜エッチングにおけるエッチストップの一因は、孔/溝内に正イオンが入射する際、正荷電により減速されることにあると考えられる[3]。この問題を打開するには、孔/溝内の正電荷を中和することが必要である。その解決の一つに電子をパルス的に注入することが試みられているが[4]、我々は数年来、ハロゲン元素含有反応性プラズマ中の負イオンの理論的、実験的把握の研究の結果[5-7]、電子の代わりに質量の大きい負イオンを入射させて底部での正電荷を中和することを考えた[8]。本研究と並行して、パルスプラズマの off 時に生成される負イオンと、on 時の正イオンをパルス毎に照射して「ノッチ」やマイクロローディ

ングのないエッチングも報告されている[9,10]。負イオンの使用は今まで省みられなかったが、負イオン使用の他の重要な意義は、正イオンは表面から電子を奪い損傷を誘起するが、負イオンを基板に照射すると、電子が脱離(イオン化)するので、基板からエネルギーを吸収し、即ち吸熱反応[11]であり、本質的に低エネルギー反応系として期待できる。

5.2.2 実験

Fig. 1 は 2 種の実験装置を示す。まず Fig. 1 (a) では、内径 10cm の SUS 容器内に 2.45GHz のマイクロ波をスロットアンテナにより導入して SF<sub>6</sub> プラズマを生成し、低圧下放電が可能ないように 300G の弱磁場を印加した。マイクロ波電力は 150W である。リアクタ内に液体窒素冷却機構を備えたステージを設置し、試料基板を付着した。基板温度は常温からフッ素原子によるサイドエッチが停止する温度 -140℃ [12] まで変えた。Fig. 1 (b) では、6 インチ SUS 容器内に、石英板を介して一巻きアンテナに 13.56MHz の高周波 (RF) パワーを供給して ICP (誘導結合プラズマ) を生じ、これを用いて Cl<sub>2</sub> プラズマを生成した。この基板温度は常温である。RF 電力は主に 1kW である。Figs. 1 (a) と 1 (b) の放電方式が異なるのは意図したものでなく、実験場所が異なることによるガス配管、排気系等の違いによる。両方に用いた基板は単

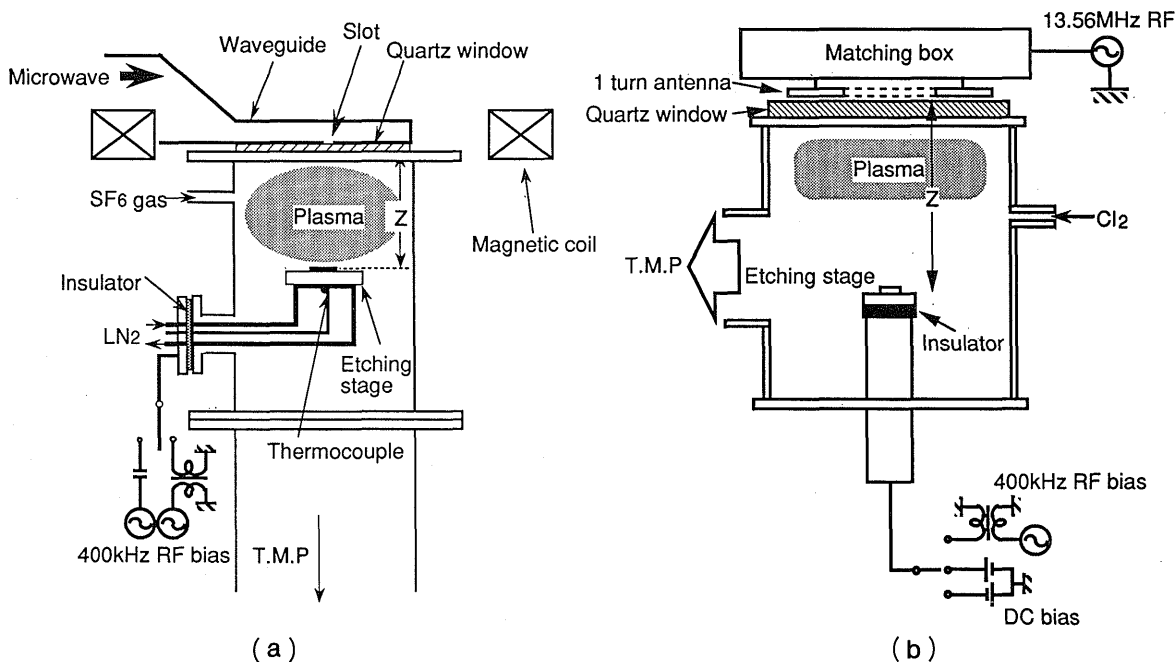


Fig. 1 Schematic illustration of two kinds of experimental apparatus. (a) SF<sub>6</sub> plasma generated by microwave power, (b) Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasma (ICP) excited by 13.56MHz.

結晶 Si および L&S パターン付き n<sup>+</sup> poly-Si である。プラズマ状態の測定には 1mmφ の平面静電プローブを用いて調べた。被エッチング基板には、DC および 400kHz 高周波 (RF) バイアスの両方を用いた。この場合、400kHz RF バイアスによるエッチングでは、正/負イオンの交互照射を行うために電源と基板の結合方式をトランス結合とした。すなわち、通常の容量結合では負の自己バイアス電圧が発生するため、負イオンの引き込みができない場合があり得る。そのため、トランス結合方式により基板電位がゼロ電位を中心に正負に振れるようにした。したがって、RF バイアスによるエッチングの結果は peak-to-peak 電圧 ( $V_{pp}$ ) で示される。Fig. 10 において示される比較のために正イオンのみでエッチングする場合は、通常の容量結合にして自己バイアス電圧 ( $V_{dc}$ ) を用いた。フッ素の正と負イオンの挙動を知るために、四重極質量分析器 (Hiden EQP-300) を別リアクタの ICP 発生装置に取り付け、エッチングとほぼ同一条件の下流域において、正および負イオンの質量エネルギー分析を SF<sub>6</sub> 圧力変化に対して調べた。

### 5.2.3 実験結果

#### 5.2.3.1 正、負のイオン生成とプラズマ電位

まず、フッ素と塩素の負イオンの存在を確認するため、SF<sub>6</sub> の場合のマイクロ波、Cl<sub>2</sub> の場合の 13.56MHz の RF 電力の導入窓から下流域 (ダウンストリーム) にかけてのプローブ電流分布を測定した。Fig. 2 は、各々の  $I_+/I_-$  比の窓からの距離依存性を示す。ここで、 $I_+$  と  $I_-$  は

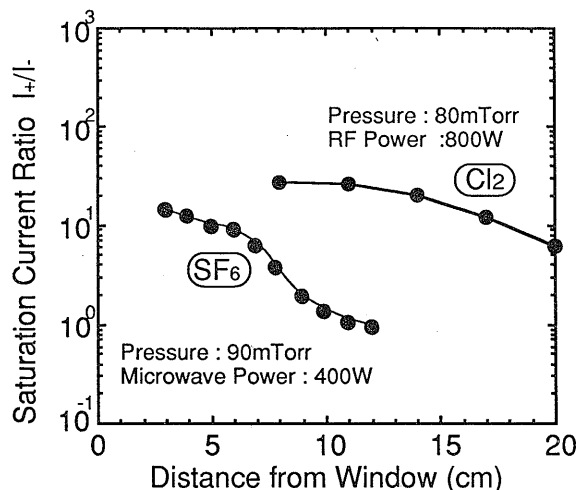


Fig. 2 Saturation current ratio of  $I_+/I_-$  measured by Langmuir probe vs. distance from the quartz window for 90mTorr SF<sub>6</sub> and 80mTorr Cl<sub>2</sub> pressures.  $I_+$  and  $I_-$  mean saturation currents obtained from a probe biased positively and negatively, respectively.

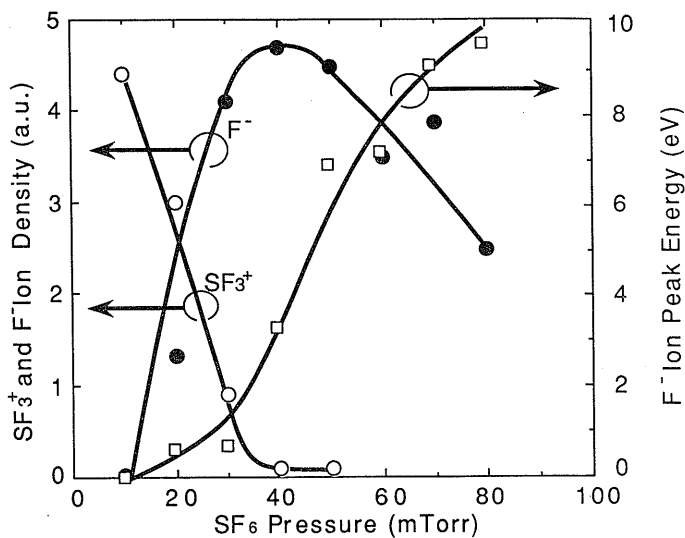


Fig. 3 Mass and energy analysis of SF<sub>3</sub><sup>+</sup> and F<sup>-</sup> ions plotted against pressures of SF<sub>6</sub> plasma generated against inductively coupled method.

プローブを正および負バイアスで流入した各飽和電流を示し、すなわち、 $I_+$  は正バイアス時の電子および負イオンの全電流、 $I_-$  は正イオン電流を示す。 $I_+/I_-$  比は、窓から離れると共に減少し、特にフッ素系の場合は、90mTorr の時 9cm 付近から 1 に近づく。つまり、この特性は、下流になるにつれ電子エネルギーが減少していくため、電子がフッ素原子に付着し移動度の低い F<sup>-</sup> を生成し、電子がほとんどなくなり、約当量の正と負のイオンからなるプラズマが生成されていることを示唆している。一方、塩素系の場合は、80mTorr の高圧力で 20cm の下流でも  $I_+/I_-$  比は 6 程度であり、塩素系の方が負イオン生成が困難なことを示している。

次にフッ素の正と負イオンの実体を調べるため、放電圧力に対して質量分析した結果を Fig. 3 に示す。正イオンは SF<sub>3</sub><sup>+</sup> が圧倒的に多く見られ、次に SF<sub>2</sub><sup>+</sup> が検出されたが他はごく僅かであった。SF<sub>3</sub><sup>+</sup> イオンの密度の最大値は 10mTorr 以下の圧力で現れる。この特性は SF<sub>6</sub> プラズマ密度が 10mTorr 以下の圧力で最大となることを示している。一方、負イオンは正イオンと大きく異なり、負イオンは F<sup>-</sup> だけ観察された。また F<sup>-</sup> イオンの密度は圧力 40mTorr で最大値を示し、この圧力を境として密度は減少する。特に圧力低下による負イオン密度の減少は顕著であり、この低圧力では負イオンによるエッチングは実現できないことを示している。一方、F<sup>-</sup> イオンの中心エネルギーが圧力の増加と共に増加する。これは圧力が増すと負イオンが増加し、それと共に

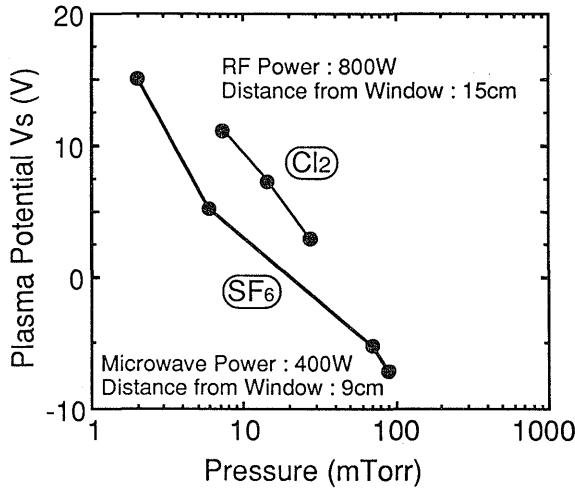


Fig. 4 Plasma space potential,  $V_s$  vs. SF<sub>6</sub> and Cl<sub>2</sub> pressures. Measurement positions are 9 cm for SF<sub>6</sub> and 15 cm for Cl<sub>2</sub> from the quartz window.

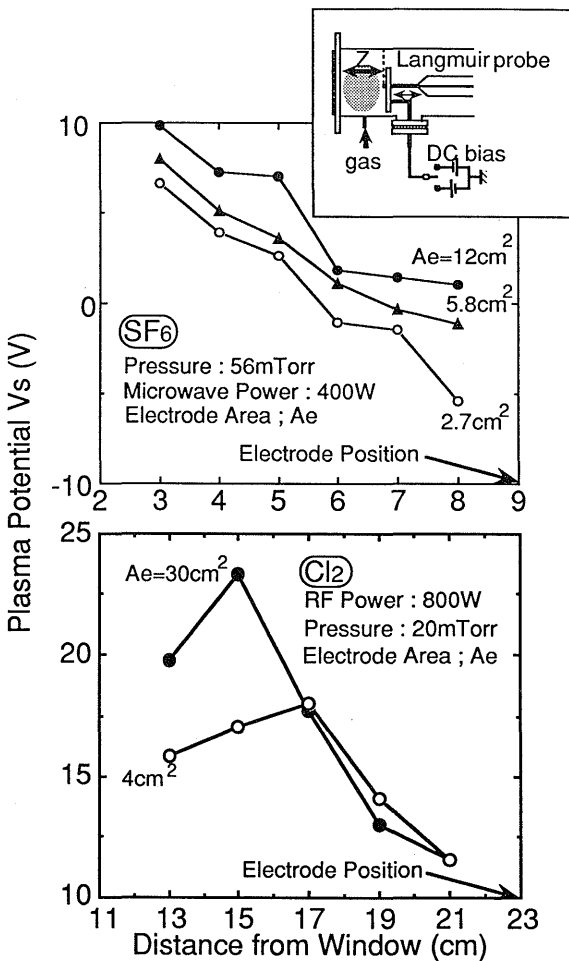


Fig. 5 Plasma space potential,  $V_s$  vs. distance between a probe edge and the quartz window with electrode area as a parameter for SF<sub>6</sub> and Cl<sub>2</sub> plasmas.

プラズマ維持のために逆に正イオンを閉じ込めようとするためプラズマ電位 ( $V_s$ ) が減少し、質量分析器のオリフィス電位が0なので、負イオンは逆に加速されるためである。この  $V_s$  の特性は、Fig. 4 に SF<sub>6</sub> の場合の  $V_s$  の圧力依存性に示すように、 $V_s$  が圧力の増加と共に減少していることから明らかである。 $V_s$  は 20mTorr 近傍からは負へと移行するが、この傾向は酸素の負イオンの生成の時も観察されており、なぜ負の値になるのかは理解していない。塩素の負イオン測定はまだ行っていないが、塩素系の場合の  $V_s$  の圧力依存性は Fig. 4 に示すように、50mTorr では 9V 程度と正の値を示し、より圧力を高くしても負になることはなかった。

基板に正バイアスを印加することによって負イオンを含むプラズマから負イオンを引き出すためには、当然その正電位がプラズマ電位 ( $V_s$ ) より大きくなければならない。しかし実際のエッチング応用においては、露出している被エッチング材料の面積は広いので、基板に印加する電圧により  $V_s$  が向上し、結局は負イオンが引き出せないことが危惧される。そこで、この状況の有無を調べるため、Fig. 5 の上部に示すように、+ 50V の正の DC バイアスを印加した金属電極に直径 2mmφ の孔を明け、そこに 1mmφ のプローブを挿入し、プラズマ中に導入していく際のその先端の位置を変えた時の位置 (Z) と  $V_s$  の変化を調べた。Fig. 5 は金属電極のプラズマへの露出面積 ( $A_e$ ) の変化をパラメータにして SF<sub>6</sub> と Cl<sub>2</sub> プラズマに対して測定した結果を示す。両方のプラズマに対して、電極からプラズマ内に入るほど、つまり電子密度  $N_e$  が高いほど、プラズマ維持のため  $V_s$  が高くなり、またその高くなる傾向は  $A_e$  の増加により顕著になる。しかし、 $N_e$  の低い電極付近では  $A_e$  のかなり大きな変化に対しても  $V_e \gg V_s$  となり、十分負イオンを引き込めることがわかった。

### 5.2.3.2 Si のエッチング特性

以上の結果に基づき、フッ素と塩素の正と負イオンによる Si のエッチングを基板電極に負と正の DC 電圧を印加して試みた。Fig. 6 は正負両 DC バイアスでの Si のエッチング速度を示す。フッ素系の場合、正イオンによるエッチングは、50mTorr と 70mTorr の両圧力の場合とも約 25V 以上の高い電圧で観測されるのに対し、負イオンによるエッチングは -5V 程度で起こる。この条件におけるプラズマ電位は約 -6 ~ -8V 程度であり、エッチングのしきい値電圧から見ると負イオンの数  $V$  に対して、正イオンでは約 18V 以上となり、正イオンエッチングが起こりにくいことを示している。塩素系の

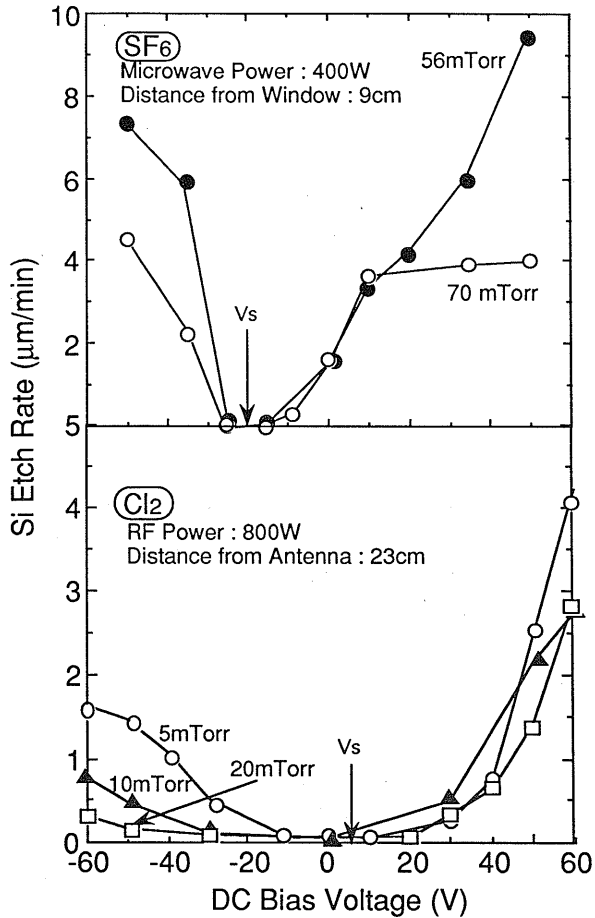


Fig. 6 Si etch rates under negative and positive DC biasing for SF<sub>6</sub> and Cl<sub>2</sub> plasmas.

場合  $V_s$  は約 8V と正の値になるので負イオンによるエッチングは十数 V 付近から起こるが、圧力が高くなると、塩素負イオンによるエッチングが優勢になる。正バイアスの方がエッチング反応性が高い原因は今のところわからないが、正バイアス時に負イオンと同時に多量の電子が基板に流入し、例えば極く表面近傍の温度が上昇するため脱離反応が促進されるのではないかと推察される。

つぎに実際の絶縁物のレジストパターンをマスクにして  $n^+$  多結晶 Si のエッチングを行うためトランス結合を用いて、正と負のイオンを交互照射した。Fig. 7 は SF<sub>6</sub> プラズマによる  $n^+$  多結晶 Si エッチングにおけるエッチング深さの時間変化を L&S パターン幅について示した。SF<sub>6</sub> 圧力は 30mTorr である。350nm でエッチング深さが飽和しているのは、 $n^+$  多結晶 Si がすべてエッチングされたことを表している。エッチング深さの時間変化はそのパターン幅に関わらず、どのパターン幅においても同様に進行している。すなわち、いわゆるマイクロ

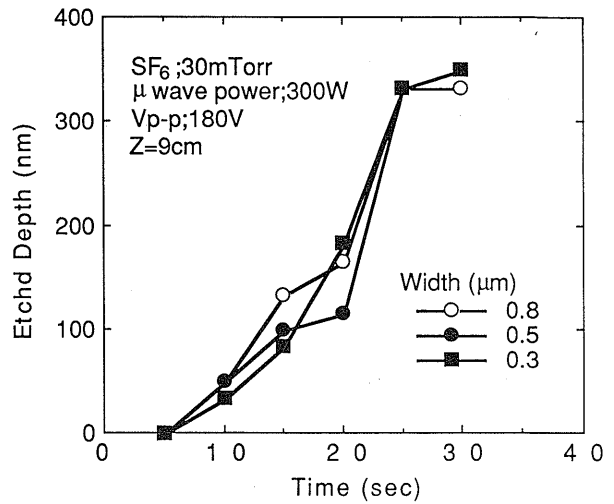


Fig. 7 Time evolution of etched depth observed for various pattern width of  $n^+$  poly-Si.

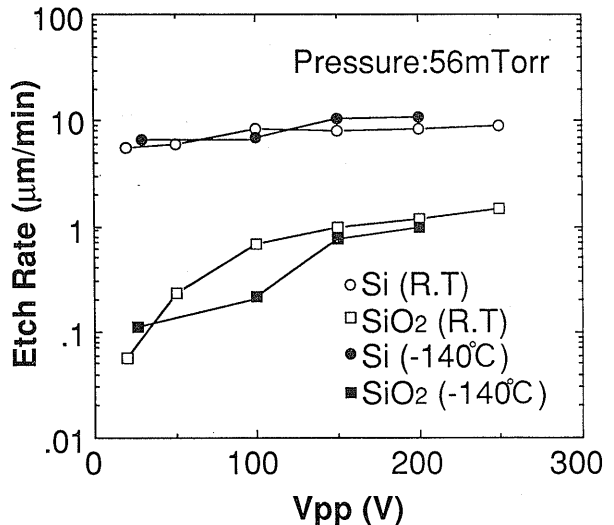


Fig. 8 Si etch rates under 400 kHz alternate biasing with transformer coupling vs. pressure for  $V_{pp}$  of 100 and 200 V.

ローディングのない結果となっている。このマイクロローディングフリーのエッチング特性も正負イオンの交互照射による効果の一つと考えられる。この特性は塩素系でも同様であり、また  $n^+$  多結晶 Si の「ノッチ」はフッ素系、塩素系の両方で見られず、形状も異方性であった[13]。

### 5.2.3.3 酸化物のエッチング特性

負イオンを使用すると、酸素と強固な化学結合で構成された材料が負イオンの持つ電子により還元され、速いエッチング反応が期待される。そこで、まず SiO<sub>2</sub> と Si のエッチング速度を  $V_{pp}$  を変化させて調べた。Fig. 8 は

SF<sub>6</sub> を用いトランス結合で正と負イオンを交互照射したときの V<sub>pp</sub> 変化に対する基板が常温と -140℃ の場合に対して求めた結果である。Si の場合はよく知られているように常温ではフッ素原子による自発エッチングが起こり V<sub>pp</sub> に依存しないが, -140℃ でも 20V の印加によるイオン衝撃で自発エッチング速度と同じになる。形状に関しては, 常温では等方性であるのに対し, 冷却時では異方性であり, 側壁でのラジカル反応は低温で防がれている。一方, SiO<sub>2</sub> は常に異方性形状であり, SiO<sub>2</sub> のエッチング速度のイオンエネルギー, 即ち V<sub>pp</sub> 依存性は高く, Si-O 結合の切断にイオン衝撃が必要なことを反映している。これらの結果は, イオン種が正の場合でも同じ結果が予想され, 特に SiO<sub>2</sub> が F<sup>-</sup> イオンの

還元性によってエッチングされていることを示しているとは云えない。しかし, Fig. 9 の Al をマスクとして SiO<sub>2</sub> をエッチングした SEM 写真に示すように, F<sup>-</sup> イオンが最大となる 40mTorr で 300V の V<sub>pp</sub> を印加すると, SiO<sub>2</sub> のエッチング速度が 3μm/min 以上にも達し, マイクロマシニング応用などの高速エッチングに適用可能と考えられる。

負イオンの還元性は上記のようにそう期待できないのかを確かめるため, Ba (Sr) TiO<sub>3</sub> (チタン酸バリウムストロンチウム: BST) のような強誘電体のエッチングを試みた。BST に代表される強誘電体は次世代 ULSI の鍵として導入が期待されており, エッチング速度の高速化が望まれている。Fig. 10 に SiO<sub>2</sub> と BST の試料基板 (常温) にコンデンサ (V<sub>dc</sub>) およびトランス結合 (V<sub>pp</sub>) のバイアスを印加してエッチング速度をマイクロ波や 13.56MHz 導入窓から下流域方向の距離に対して調べた結果を示す。SiO<sub>2</sub> のみならず BST 共にエッチング速度はトランス結合の方が明らかに速い。特に下流域においての速度が大きく異なり, V<sub>pp</sub> の場合は負イオンが基板へ到達したためエッチング速度が速くなったと考えられる。この結果は負イオンによる還元性反応が起こっているかも知れないことを示唆している。BST は側壁膜のない異方性形状を示し, 金属などを下地に選べば, ULSI に適用できると期待される。また, 酸化膜は絶縁体であり, トランス結合では自己バイアスが発生して負イオンを引き込めない懸念があるが, 酸化膜の露出面積を 125cm<sup>2</sup> から 1cm<sup>2</sup> まで変えてエッチングしてもほぼ同じ速度を示し, 現在の 1μm 程度の厚さの酸化膜の容量ではこの懸念は心配ないと考えられる。

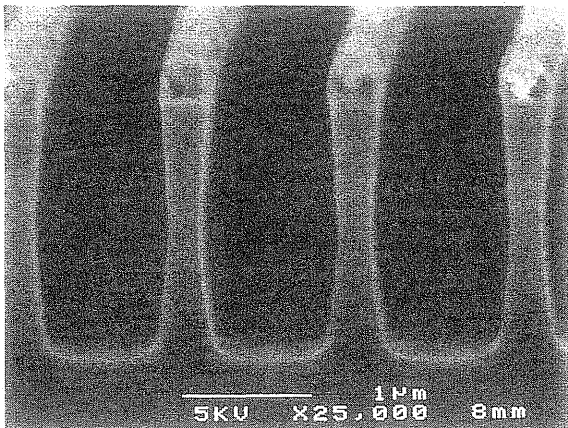


Fig. 9 SEM photograph of SiO<sub>2</sub> etched features employing SF<sub>6</sub>. Etching time is one minute and V<sub>pp</sub> = 300V. An Al film was used as a masking material.

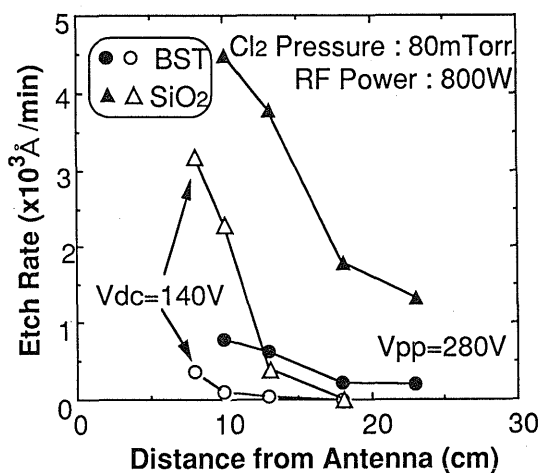


Fig. 10 Etch rates of SiO<sub>2</sub> and BST (Barium Strontium Titanate) for two kinds of biasing methods of capacitor coupling (V<sub>dc</sub>) and transformer coupling (V<sub>pp</sub>) vs. distance from the antenna.

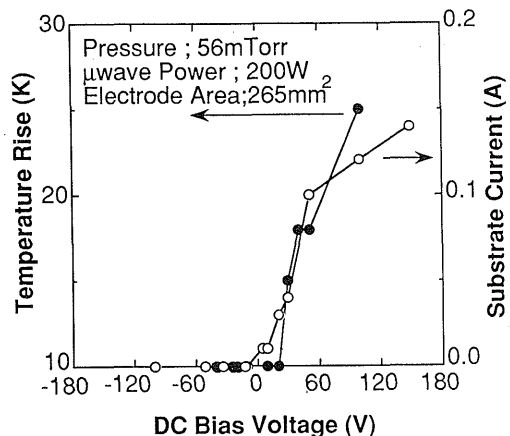


Fig. 11 Substrate temperature difference between before and after SF<sub>6</sub> discharge and currents flown into the substrate vs. DC bias voltage.

以上、負イオン導入による中和反応は確かめられたが、負イオンそのものの特異な反応性も Fig. 6 に示した正バイアス時のエッチング速度の向上のように見られる。そこで、正バイアス時には負イオンの他電子も流入するので、Fig. 11 に示すように、SF<sub>6</sub> プラズマの場合において DC の正バイアスを基板に印加したときの電流値と基板温度上昇の関係を調べた。温度測定は熱電対をウエハに密着させ、放電の前後の温度差を縦軸に示した。温度上昇と電流値の各増加傾向が類似しているが、プラズマに露出している面積は 265mm<sup>2</sup> とかなり広いにもかかわらず、100V の印加で 15K 程度しか上昇していない。もし温度が上昇していれば、-140℃ に冷却しても n<sup>+</sup> 多結晶 Si のエッチングにサイドエッチが入るはずだが、実際はかならず異方性形状であった。その後、負イオン源を作製し、電子を分離して負イオンによる特性を調べようとしたが、負イオンの引き出しはできず、したがって、現状では現在までの負イオンによるエッチングで見られる特異性の解明には至っていない。

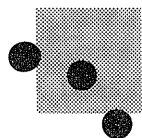
#### 5.2.4 まとめ

ULSI プロセスの高アスペクト溝/孔の正荷電を中和するため、SF<sub>6</sub> や Cl<sub>2</sub> のダウンストリームプラズマ中から負イオンを引き出し、正/負イオン交互照射による Si エッチング法を研究した。負イオンの生成は、フッ素の容易さに比べて塩素系は相当下流でも困難であり、そのためプラズマ電位 (V<sub>s</sub>) はフッ素系では負電位になるが、塩素系では正電位に留まった。しかし、下流域では 50V にバイアスした金属基板では、V<sub>s</sub> はその面積を増しても 50V よりも低くしかも大きく変化しないことがわかった。正、負の DC バイアスでの Si エッチング速

度を調べた結果では、負イオンの方がエッチング反応性が高かった。さらに負イオンの還元性反応を期待して、SiO<sub>2</sub> と BST のエッチングを調べたが、正イオンのみと比べ負イオンを導入すると確かにこれらのエッチング速度は早く、還元性の存在が示唆された。しかし、電子流入によるとも考えられ確証には至っていない。

#### 参考文献

- [1] N. Fujiwara, T. Maruyama, M. Yoneda and K. Tsukamoto, *Proc. 15th Dry Process Symp.*, 45 (1993).
- [2] K. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6013 (1994).
- [3] O. Joubert, G. S. Oehrlein and M. Surendra, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12** (3), May/Jun, 665 (1994).
- [4] N. Kofuji, K. Tsujimoto and T. Mizutani, *Proc. 17th Dry Process Symp.*, 39 (1995).
- [5] H. Shindo and Y. Horiike, *J. Appl. Phys.* **30**, 161 (1991).
- [6] H. Shindo and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 5109 (1993).
- [7] H. Shindo, T. Fukazawa, A. Nakamura and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 620 (1995).
- [8] H. Shindo, Y. Sawa and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L925 (1995).
- [9] S. Samukawa, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3398 (1994).
- [10] T. H. Ahn, K. Nakamura and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 6805 (1995).
- [11] K. Nagaseki, H. Kobayashi, I. Ishikawa, E. Nishimura, Y. Saito and S. Sukanomata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4848 (1994).
- [12] K. Tsujimoto, S. Tachi, S. Arai, H. Kawakami and S. Okudaira, *Proc. of Symp. on Dry Process*, 42 (1988).
- [13] T. Shibayama, H. Shindo and Y. Horiike, *Plasma Sources Science and Technol.* **5**, 254 (1996).



## 小特集

負イオンを見直そう

## 5. 最近のトピックス

## 5.3 負イオンクラスターの表面衝突実験

城丸 春夫

(東京都立大学理学部化学科)

(1996年9月4日受理)

## Recent Topics

## Experiments on Collision of Cluster Anions with Surfaces

SHIROMARU Haruo

*Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Hachioji 192-03, Japan*

(Received 4 September 1996)

## Abstract

After the development of the laser vaporization method for producing intense cluster beam, low energy collision experiments of cluster anions have been performed by several groups in order to understand the interactions of clusters and solid surfaces. The recent surface-collision experiments of the cluster anions (mainly carbon clusters), including those performed in our laboratory, are briefly reviewed.

## Keywords:

cluster anion, low energy collision, solid surface, negative ion, carbon cluster, electron detachment

## 5.3.1 はじめに

巨視的物質、例えばグラファイトの薄片を細かく砕いていくと最後には炭素原子にいきつくが、その直前の“原子が数個から数百個集まった炭素の(極)超微粒子”という状態の物質“クラスター”は原子とも巨視的物質とも異なった性質を示す。つまり、固体としての炭素と炭素原子の中間の性質を示すのではなく、サイズごとに全く別の物質のように振る舞うのである。例えば原子数9個の炭素クラスターと10個の炭素クラスターではその構造も電子状態も大きく異なることが知られている[1,2]。クラスターのおもしろさ、難しさはこの構造、物性の多様性にある。分子の世界では電子親和力が負になる分子が多いため、負イオンビームとして使える物質は限られている。一方クラスターは、ある程度サイズが大きくな

るとほとんどの場合電子親和力は正であり(炭素クラスターの場合はすべてのサイズにおいて正である)、容易に種々の負イオンビームが得られるため、負イオンクラスターの研究は盛んに行われている。負イオンクラスターを固体表面に衝突させると何が起きるのか。本稿では電子脱離を中心に最近の低エネルギー(1keV以下)衝突実験の結果を紹介する。

クラスターと固体表面との衝突によって起きる反応は、2次電子放出、電子脱離、解離、非弾性散乱等があり、その反応断面積は衝突エネルギーだけではなくクラスターサイズにも強く依存している。例えばアルカリハライドの正イオンクラスターを固体表面に衝突させた場合(0-数100eV)、その粒子数により励起される内部温度が異なり、解離、蒸発のどちらかの過程をとることが報